Münster.1932.Nr 58 Med Diss.

Aus der zahnärztlichen Klinik
der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster (Westf.)
(Direktor: Professor Dr. R. Müller).

Untersuchungen über den Einfluß des Mischungsverhältnisses auf die Erhärtungszeit und die Säureabgabe bei Zinkphosphat- und Steinzementen.

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der zahnärztlichen Doktorwürde
der
Hohen Medizinischen Fakultät
der
Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster (Westf.)

vorgelegt von

Hans Schwarze, Zahnarzt
aus Essen-Katernberg.

1 / 9 / 3 / 2

Gedruckt in der Dissertationsdruckerei Robert Kleinert, Quakenbrück.

Dekan: Professor Dr. med. von Szily.
Referent: Professor Dr. med. dent. Müller.

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster (Westf.)

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547404_0004

Die Zahnzemente gehören neben den Amalgamen zu den am häufigsten verarbeiteten Füllungsmaterialien und werden schon lange verwendet. Wenn sie auch viele Mängel haben, so haben sie doch anderen Füllungsmaterialien gegenüber große Vorteile, die erkannt und geschätzt sind. Das große Interesse für die Zahnzemente wird allein schon durch die umfangreiche Literatur über Untersuchungen, die an ihnen angestellt worden sind, bewiesen.

Die in der Hauptsache beanstandeten Mängel sind: 1. die mangelnde Widerstandsfähigkeit der Zemente gegen verschiedene mechanische und chemische Einflüsse (hier zu nennen sind z. B. Druckfestigkeit, Biegefestigkeit, Formbeständigkeit, Wasseraufnahme, Substanzverlust, zeitlicher Ablauf der Abbindung und Säureabgabe) und 2. die Wirkungen der bei ihnen auftretenden freien, ungebunden gebliebenen Säure auf die Pulpa (z. B. Pulpentod unter Silikatfüllungen).

Schon bald nach der allgemeinen Verwendung in der Zahnheilkunde arbeitete man intensiv, um die Ursachen der Mängel zu ergründen und zu beseitigen. Vor ungefähr 25 Jahren sind die ersten nennenswerten Veröffentlichungen über Versuchsergebnisse und Untersuchungsmethoden bei Zahnzementen erschienen.

An erster Stelle ist wohl K u l k a zu nennen, der 1905 qualitative und quantitative Analysen über das damals neuartige und zum Teil begeistert beurteilte Silikatpräparat „Aschers künstlicher Zahnschmelz“ angestellt hat. K u l k a fand in der Silikatflüssigkeit geringe Mengen Arsen. Daher ist zu dieser Zeit der Pulpentod unter Silikatfüllungen auf das angeblich im Zement enthaltene Arsen zurückgeführt worden. Spätere Prüfungen auf Arsen sind negativ gewesen. Schädigungen der Pulpa unter Silikatfüllungen wurden jedoch weiterhin beobachtet.

1907 hat K u l k a weitere Untersuchungen an Silikat- und Phosphatzementen durchgeführt, die sich auf die Zugfestigkeit, Druckfestigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen Abnützung, Durchlässigkeit und Adhäsion erstreckten.

In seiner 1911 veröffentlichten Arbeit „Ueber die Möglichkeit chemischer bzw. pathologischer Wirkungen von Zementfüllungen“

erklärt Kulka die schädlichen Einflüsse auf die Pulpa damit, daß durch ein Zementgemisch in Form eines sauren Salzes eine schwache Säure mit dem Dentin in Berührung gebracht wird. — Wustrow hat experimentell nachgewiesen, daß der Pulpentod unter Silikatfüllungen auf die Wirkung der Phosphorsäure zurückzuführen ist. —

Außer diesen Arbeiten sind noch als grundlegende in der ersten Zeit der Zementforschung die von Proell und Morgenstern zu erwähnen. Auf die vielen anderen Veröffentlichungen dieser Zeit, die sich mit den Vorteilen und Nachteilen der Zahnzemente befaßt und die große Anzahl der auf den Markt gebrachten Fabrikate verschiedenster Zusammensetzung geprüft haben, näher einzugehen, würde zu weit führen.

Wenn auch festzustellen ist, daß verdienstvolle Pionierarbeit geleistet worden ist und Teilprobleme gelöst worden sind: Das Wesen der Zemente ist lange Zeit eine terra incognita geblieben. Erst das vergangene Jahrzehnt hat in der Erkenntnis bedeutende Fortschritte gebracht. Ganz besonders hervorzuheben und hoch einzuschätzen ist die Arbeit von Dieck, die im Jahre 1922 unter dem Titel „Ueber methodische Prüfung der Silikatzemente" erschienen ist. Diese Arbeit hat eine Reihe von Apparaten und neue Untersuchungsmethoden für dieses Gebiet gebracht, die seitdem wertvolle und unentbehrliche wissenschaftlich-technische Hilfsmittel geworden sind.

Dieck hat in seiner Arbeit einen Plan für methodische Prüfung der Silikatzemente aufgestellt. Dieser Plan ist aber nicht allein für die Untersuchung von Silikatzementen brauchbar, sondern beansprucht allgemeine Geltung. In seiner Veröffentlichung weist Dieck auch selbst darauf hin, daß dieser Plan unter Berücksichtigung entsprechender Aenderung auch als Grundlage für die Prüfung anderer Füllmaterialien zu verwerten ist. Nach diesem Arbeitsplan hat Dieck erschöpfende Untersuchungen an verschiedenen Silikatzementen durchgeführt. Von Interesse für vorliegende Arbeit ist, daß Dieck bei seinen Untersuchungen von jedem Fabrikat drei verschiedene Mischungsverhältnisse herstellte, die er mit „zu dick (gerade noch backend), zu dünn und richtig" bezeichnet. Experimentell hat Dieck festgestellt, daß das Mischungsverhältnis von Zementpulver und Flüssigkeit den Erhärtungsprozeß beeinflußt. Weiter beobachtete er bei verschiedenen Mischungsverhältnissen eine unterschiedliche Säureabgabe.

Derartige Untersuchungen, wie Dieck sie angestellt hat, sind für den Verbraucher von weniger großem Interesse als für den Hersteller. Während dem Hersteller nützlich ist, die Ursachen der

Qualität eines Füllungsmaterials herauszufinden, will der Verbraucher das brauchbarste und beste Präparat und seine richtige Verarbeitung kennen. Hieraus ergibt sich die Forderung, Untersuchungen anzustellen, die dem Verbraucher die gewünschten Angaben machen.

Ein Glied in der großen Kette dieser Untersuchungen mag vorliegende Arbeit sein.

Die Versuche und ihre Ergebnisse.

Die nachfolgenden Untersuchungen sind im Laboratorium und ohne Berücksichtigung der Mundverhältnisse gemacht worden. Da wir ganz allgemein den Einfluß verschiedener Mischungsverhältnisse auf die Erhärtungszeit und Säureabgabe bei Phosphat- und Steinzementen prüfen wollen und es sich auch gleichzeitig um Vergleichsprüfungen an verschiedenen Fabrikaten handelt, ist es weniger wichtig, auf die Berücksichtigung der Mundverhältnisse Wert zu legen, als vielmehr unter genau denselben Bedingungen Prüfkörper aus den verschiedenen Fabrikaten herzustellen und zu untersuchen. Denn ein im Laboratorium im Vergleich zu den übrigen Zementen gut oder schlecht bewerteter Zement wird im Munde den Vergleichsfabrikaten gegenüber seine Rangstellung nicht ändern. Auch ist eine exakte Nachahmung der Mundverhältnisse kaum möglich, da die physikalischen und chemischen Einflüsse in der Mundhöhle nicht konstant sind. So ändern sich z. B. die chemischen Verhältnisse und die Temperatur der Mundhöhle beim Essen, Trinken und Atmen. Selbst wenn man im Laboratorium die Mundverhältnisse zu reproduzieren versuchte, so würden derart viele Fehlerquellen bleiben, daß sichere Schlüsse auf die wahren Mundverhältnisse nicht gezogen werden könnten.

Das Untersuchungsmaterial: Einer genauen Prüfung wurden folgende Materialien unterworfen:

Phosphatzemente:

1. Degussa (normal härtend),
2. Degussa (schnell härtend),
3. Jacobsen (normal härtend),
4. Jacobsen (schnell härtend),
5. Fixodont,
6. Harvard Cement,
7. Speier Cement.

Steinzemente:

1. Solila,
2. Drala

Die Untersuchungsmethoden:

a) Die Art der Zementmengenbestimmung: Die Zementmenge mit Hilfe eines Gefäßes von feststehendem Volumen zu bestimmen ist zwar sehr bequem, für exakte Prüfungen jedoch unbrauchbar.

Gleiche Volumina Pulver enthalten schon bei ein und demselben Fabrikat regelmäßig nicht die gleiche Menge Pulverkörnchen. Denn die Porengröße und infolgedessen auch die hiervon abhängige Dichte wird bei verschiedenen Füllungen des Gefäßes praktisch nie genau die gleiche sein, weil die immer unterschiedliche Art des Füllens — es wird z. B. einmal fest, einmal weniger fest gefüllt — eine unterschiedliche Dichte bedingt. Gleiche Volumina verschiedener Pulver enthalten daher erst recht nicht die gleiche Menge Pulverkörnchen, weil zu der stets ungleichen Dichte noch die unterschiedliche Korngröße kommt, die auch ihrerseits wiederum unterschiedliche Dichte hervorruft. Aus dem Zusammenwirken der beiden Faktoren — Dichte und Korngröße — bei jeder Abfüllung des Gefäßes kann unbedenklich geschlossen werden, daß das Gefäß bei verschiedenen Pulvern faktisch nie die gleiche Menge Pulverkörnchen, d. h. Pulvermenge enthält.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß eine Mengenbestimmung mit Hilfe eines Gefäßes von feststehendem Volumen exakt nicht möglich ist. So bleibt als genaues Maß der Zementmengenbestimmung nur das Gewicht.

b) Die Art der Flüssigkeitsmengenbestimmung: Da wir für die Zementmengenbestimmung als genaues Maß nur das Gewicht haben und für unsere Untersuchungen exakte Mischungsverhältnisse von Zementpulver zu Flüssigkeit herstellen wollen, müssen wir auch als Maß für die Flüssigkeitsmengenbestimmung das Gewicht nehmen.

Die Gewichtsbestimmung der verwendeten Flüssigkeiten durch Abwägen vorzunehmen, ist nicht von praktischem Interesse, da hierzu eine Analysenwage nötig ist, um genaue Resultate zu erzielen. Jede andere Wage ist ungenau in der Bestimmung der geringwiegenden Säuremengen, da in eine der beiden Wagschalen die zum Anrühren der Zemente benötigte Glasplatte als Träger für die zu wiegende Säuremenge gebracht werden muß. Denn ohne Verwendung der Glasplatte als Träger für die zu wiegende Säuremenge gewinnt man nie die abgewägte Säuremenge restlos auf die Glasplatte zum Vermischen mit dem Zementpulver zurück.

Wir bestimmten die Gewichtsmenge Flüssigkeit mit einer offenen, skalierten Pipette von einem Kubikzentimeter Inhalt. —

Die Tropfpipetten, die zur Entnahme von Säuren benutzt werden, eignen sich keineswegs zur genauen Gewichtsbestimmung einer Flüssigkeit. Mit ihnen kann man wohl eine gewünschte Anzahl Tropfen erhalten. Diese Tropfen sind aber in der Regel nicht von gleicher Größe und damit auch nicht von gleichem Gewicht. Die Unterschiede in der Tropfengröße werden vorwiegend durch den praktisch immer unterschiedlichen Druck, den man auf die Gummisauger, die sich an diesen Pipetten befinden, ausübt, hervorgerufen. Durch den unterschiedlichen Druck wird auch die auf die Flüssigkeit wirkende Druckkraft der in der Pipette vorhandenen Luft unterschiedlich beeinflußt, die ihrerseits wieder verschieden auf die an der Tropfenbildung beteiligten Kräfte einwirkt.

Die von uns gewählte Pipettenart eignet sich trotz geringer Ungenauigkeit für die Gewichtsbestimmung der für unsere Versuche verwendeten Flüssigkeiten, wie im folgenden näher dargelegt wird.

Die Flüssigkeit aller untersuchten Zementfabrikate wurde bei unseren Prüfungen, die wir hinsichtlich der Brauchbarkeit unserer Pipette zur Gewichtsbestimmung der Säuren vornahmen, jedesmal bis zur Hälfte der Pipette aufgesaugt; dann ließen wir jedesmal 20 Tropfen der Flüssigkeit aus der Pipette laufen und stellten das Gewicht dieser Anzahl Tropfen fest. Hierbei ergaben sich zunächst starke Abweichungen im Gewicht der so gewonnenen Tropfen. Experimentell fanden wir dann, daß diese Gewichtsunterschiede durch verschiedene Haltung der Pipette zur Erdoberfläche hervorgerufen werden. Diese Differenzen im Gewicht sind vorwiegend durch die je nach Haltung der Pipette zur Erdoberfläche verschieden großen Adhäsionskräfte bedingt, die beim Austritt der Flüssigkeit aus der Pipette auf die Tropfenbildung verschieden einwirken. Die Adhäsionsfläche an der Pipettenausflußöffnung wird bei einer spitz- und stumpfwinkligen Haltung der Pipette zur Erdoberfläche vergrößert und damit auch die Adhäsionskraft, die der Erdanziehungskraft entgegenwirkt, wodurch sich ein größerer Tropfen bilden kann.

In der Tabelle 1 sind als Beispiel für die erwähnte Feststellung die beträchtlichen Gewichtsschwankungen von Flüssigkeiten zwei verschiedener Fabrikate verzeichnet, die sich bei einer Haltung der Pipette senkrecht und im Winkel von 45 Grad zur Erdoberfläche (selbstverständlich nicht mathematisch genau, sondern nur annähernd) ergaben.

Tabelle 1.

Flüssigkeit der Zementsorte:	Gewicht von 20 Tropfen Säure bei einer Haltung der Pipette im Winkel von 45 Grad zur Erdoberfläche:
Degussa (normal härtend)	1,15 gr
Harvard	1,2 gr
	bei senkrechter Haltung zur Erdoberfläche:
Degussa (normal härtend)	1,0125 gr
Harvard	1,0438 gr
Gewichtsdifferenz bei Degussa =	13,58 %
Gewichtsdifferenz bei Harvard =	14,96 %

Für unsere Versuche wurde die Gewichtsmenge Flüssigkeit mit der offenen Pipette bei senkrechter Haltung zur Erdoberfläche bestimmt. Durch Abwägen fanden wir, daß bei dieser Haltung der Pipette die Abweichungen im Gewichte der bestimmten Säuremengen sehr gering sind. Aus Prüfungen, die wir doppelt ausführten, ergab sich eine Durchschnittsdifferenz von 1,25 % für das Gewicht von 20 Tropfen Flüssigkeit aller untersuchten Fabrikate. Diese Ungenauigkeit ist so gering, daß man diese Methode als Ersatz für die Gewichtsbestimmung der Säuren durch Abwägen anwenden darf, nachdem das Gewicht einer bestimmten Anzahl Tropfen einmal festgelegt ist.

c) Die Mischungsverhältnisse: Von den angegebenen Fabrikaten stellten wir folgende Mischungsverhältnisse her:

Mischungsverhältnisse	Säure : Pulver	Konsistenz
I.	60 : 100	dünn
II.	50 : 100	
III.	40 : 100	
IV.	30 : 100	dick

d) Die Herstellung der Prüfkörper: Damit die Prüfkörper in Form und Größe übereinstimmten, benutzten wir eine Präzisionsleere aus Hartgummi, wie sie in den Laboratorien der Fabrikanten zu Zementuntersuchungen gebraucht werden. Die Präzisionsform ist aus Hartgummi hergestellt, weil eine solche aus Metall die

während der Abbindung sich entwickelnde Wärme sehr stark und schnell ableitet und dementsprechend den Abbindungsprozeß sehr verzögert. — Auch der Art des Mischens von Flüssigkeit und Zementpulver schenkten wir besondere Beachtung. Es wurde stets ein großer Teil (ca. 70 %) des Pulvers auf einmal mit der Flüssigkeit vermischt, da der Abbindungsprozeß durch die früher zur Reaktion gebrachte Masse beschleunigt wird, wie auch aus der Tabelle 2 ersichtlich ist. Bei den für diese Angaben angestellten Doppelversuchen mischten wir in der ersten Versuchsreihe ca. 30 % des Zementpulvers sofort zur Säure und dann den Rest; bei der zweiten gaben wir sofort 70 % des Pulvers zur Säure und darauf den Rest. Die gefundenen Differenzen in der Erhärtungszeit weisen auf eine schnellere Reaktion der Zementmasse in der zweiten Versuchsreihe hin.

Tabelle 2.

Zementsorte:	Erhärtungszeit bei sofortiger Zumischung von 30 % Zementpulver zur Säure:
Degussa (normal härtend)	7 Min.
Drala	8¼ Min.
	bei sofortiger Zumischung von 70 %:
Degussa (normal härtend)	6½ Min.
Drala	6¾ Min.
Differenz in der Erhärtungszeit bei Degussa	½ Min.
„ „ „ „ „ Drala	1½ Min.

Weiter wurde beachtet, daß die Vermischung stets auf derselben Glasplatte, der gleichen Unterlage für diese und mit demselben Spatel vorgenommen wurde, da auch bei Nichtbeachtung dieser Punkte die Reaktionswärme — anstatt konstant — unterschiedlich gestaltet wird. Daß Glasplatte und Spatel einwandfrei sauber sein müssen, war eine selbstverständliche Forderung. — Die Zeit für das Anrühren und Einbringen der Zemente in die Präzisionsform hielten wir ebenfalls konstant, um auch in diesem wichtigen Punkte den Abbindungsprozeß unter denselben Bedingungen verlaufen zu lassen. Nach D i e c k soll die Zeit für das Mischen von Flüssigkeit und Zementpulver und das Einbringen in die Form möglichst kurz sein, damit der Prozeß der Abbindung nicht erheblich geschädigt wird. Für das Anrühren von Silikatzementen z. B. soll nach D i e c k die Zeit 1½ bis höchstens

2 Minuten betragen. Bei unseren Untersuchungen wurde der Zement in 1 Minute angerührt und die Präzisionsleere in ¾ Minute gestopft. — Einen sehr bestimmenden Einfluß auf den Abbindungsvorgang hat auch die Temperatur des Laboratoriums, weil bei verschiedenen Temperaturen der Abbindungsprozeß beschleunigt bezw. verzögert wird. Unsere Prüfungen ergaben bei einem Temperaturunterschied von 1 Grad Celsius — die Versuche wurden bei 17 und 18 Grad Celsius an fünf verschiedenen Zementen durchgeführt — eine Durchschnittsdifferenz in der Erhärtungszeit von 1,3 Minuten. Daher wurde bei unseren Untersuchungen auf eine gleichbleibende Temperatur geachtet; sie betrug 18 Grad Celsius.

Die Erhärtungszeit: Als Erhärtungszeit wählten wir die Zeit, die vom vollzogenen Vermischen von Flüssigkeit und Zementpulver bis zu dem Zeitpunkt verstreicht, wo die Nadel des die Erhärtung prüfenden Instrumentes nicht mehr meßbar in den zu untersuchenden Zement eindringt.

Bestimmung der Erhärtungszeit: Zur genauen Bestimmung der Erhärtungszeit benutzten wir den Nadelprüfapparat nach Dieck, der uns von einem Laboratorium zur Verfügung gestellt wurde. Der Apparat besteht aus einer Nadel, die mit einem abschraubbaren Gewicht von 250 Gramm belastet ist. Die vertikale Bewegung der Nadel wird 10fach vergrößert auf einen Zeiger übertragen. Die Bewegung des Zeigers ist von einer Skala, deren Teilstriche Zehntelmillimeter entsprechen, ablesbar. — Um den zeitlichen Ablauf der Erhärtung zu bestimmen, wurde nach den angegebenen Bedingungen der Zement angerührt, in die Präzisionsleere gebracht und darauf mit dem Prüfapparat alle 30 Sekunden die Eindringtiefe der Nadel in den untersuchten Zement bis zum Wert = 0 festgestellt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen: Die Versuche wurden sämtlich doppelt ausgeführt, um Mittelwerte angeben zu können. Unsere Resultate für die Erhärtungszeiten der untersuchten Zemente bei den vier verschiedenen Mischungsverhältnissen sind in den folgenden Tabellen 3—6 zusammengestellt. Die geringen Abweichungen in den für die Erhärtungszeit der einzelnen Zemente bei den vier Mischungsverhältnissen gefundenen ersten und zweiten Werten dürften vorwiegend darauf zurückzuführen sein, daß Glasplatte und Spatel bei den Doppelversuchen unterschiedliche Wärme hatten. Diese verschiedene Wärme wird durch das Abspülen dieser Instrumente im Wasser bedingt sein, dessen Temperatur mit der des Laboratoriums nicht übereinstimmte. Obgleich wir die Glasplatte und den Spatel stets vor ihrer Wieder-

benutzung gut trocken werden und längere Zeit liegen ließen, damit sie die Laboratoriumstemperatur annahmen, werden sie doch noch im Vergleich zur Temperatur des Laboratoriums unterschiedliche Temperaturen gehabt haben.

Tabelle 3.

Mischungsverhältnis I.	Erhärtungszeit in Minuten:		
A. Phosphatzemente:	1. Wert:	2. Wert:	Mittelwert:
Degussa (normal härtend)	12½	13	12¾
Degussa (schnell härtend)	10	10½	10¼
Jacobsen (normal härtend)	22	23	22½
Jacobsen (schnell härtend)	11½	11	11¼
Fixodont	13½	13½	13½
Harvard Cement	35	37	36
Speier Cement	11½	10½	11
B. Steinzemente:			
Solila	27½	28½	28
Drala	27	28	27½

Tabelle 4.

Mischungsverhältnis II.	Erhärtungszeit in Minuten:		
A. Phosphatzemente:	1. Wert:	2. Wert:	Mittelwert:
Degussa (normal härtend)	9	9½	9¼
Degussa (schnell härtend)	7½	8	7¾
Jacobsen (normal härtend)	15½	15	15¼
Jacobsen (schnell härtend)	6½	7	6¾
Fixodont	10½	10½	10½
Harvard Cement	22½	23½	23
Speier Cement	9	8½	8¾
B. Steinzemente:			
Solila	20	21	20½
Drala	16	15	15½

Tabelle 5.

Mischungsverhältnis III.	Erhärtungszeit in Minuten:		
A. Phosphatzemente:	1. Wert:	2. Wert:	Mittelwert:
Degussa (normal härtend)	6½	6½	6½
Degussa (schnell härtend)	5½	6	5¾
Jacobsen (normal härtend)	8	8½	8¼
Jacobsen (schnell härtend)	4	4	4
Fixodont	8½	8	8¼
Harvard Cement	13½	14	13¾
Speier Cement	5½	5	5¼
B. Steinzemente:			
Solila	10	10	10
Drala	6½	7	6¾

Tabelle 6.

Mischungsverhältnis IV.	Erhärtungszeit in Minuten:		
A. Phosphatzemente:	1. Wert:	2. Wert:	Mittelwert:
Degussa (normal härtend)	5½	5	5¼
Degussa (schnell härtend)	4	4	4
Jacobsen (normal härtend)	3½	3½	3½
Jacobsen (schnell härtend)	2½	2½	2½
Fixodont	5½	5½	5½
Harvard Cement	10	10½	10¼
Speier Cement	4½	5	4¾
B. Steinzemente:			
Solila	9½	10	9¾
Drala	6½	6	6¼

In Kurvenform veranschaulicht Abbildung 1 die durch das Mischungsverhältnis beeinflußte Erhärtungszeit. Als Beispiele für Phosphatzemente wählten wir Degussa (normal härtend) und für Steinzemente Drala. Wie Abbildung 1 zeigt, fallen die Kurven proportional der Säureabnahme.

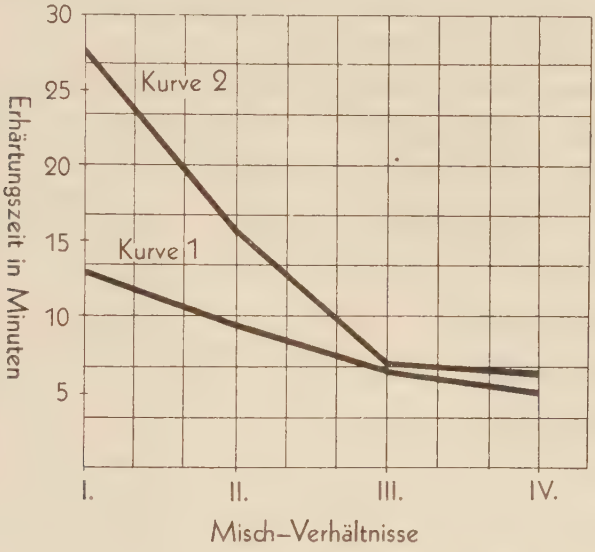

Abbildung 1.

Beeinflussung der Erhärtungszeit durch das Mischungsverhältnis bei Phosphatzement Degussa (normal härtend), Kurve 1, und Steinzement Drala, Kurve 2.

Aus den vorstehenden Tabellen 3—6 ist deutlich ersichtlich, daß das Mischungsverhältnis einen beachtlichen Einfluß auf die Erhärtungszeit beider Zementarten hat. Ist viel Flüssigkeit im Verhältnis zur Zementmenge vorhanden, so erhärtet der Zement langsam, wird wenig Flüssigkeit genommen, erhärtet er schnell.

Die verschiedenen Erhärtungszeiten bei den untersuchten Zementen ist auf die verschiedene chemische Zusammensetzung und Affinität der untersuchten Materialien zurückzuführen.

Daß je nach dem Mischungsverhältnis beträchtliche Differenzen in der Erhärtungszeit entstehen, zeigt die Tabelle 7, die die maximalen Unterschiede der Erhärtungszeiten wiedergibt.

Tabelle 7.

Zementsorte:	Erhärtungszeit in Minuten bei Mischungsverhältnis: I.	IV.	Differenz in Min.:
A. Phosphatzemente:			
Degussa (normal härtend)	12¾	5¼	7½
Degussa (schnell härtend)	10¼	4	6¼
Jacobsen (normal härtend)	22½	3½	19
Jacobsen (schnell härtend)	11¼	2½	8¾
Fixodont	13½	5½	8
Harvard Cement	36	10¼	25¾
Speier Cement	11	4¾	6¼
B. Steinzemente:			
Solila	28	9¾	18¼
Drala	27½	6¼	21¼

Bestimmung der Säureabgabe: Die freie Säure der Zementkörper stellten wir durch Titrieren fest. Die Prüfkörper wurden nach den erwähnten Versuchsbedingungen hergestellt. Eine halbe Stunde nach erfolgter Erhärtung nahmen wir sie aus der Präzisionsform und legten sie auf 24 Stunden in je 10 ccm destilliertes Wasser. Zur Neutralisation benutzten wir Natronlauge ($^1/_{10}$ normal). Als Indikator diente Phenolphthalein. Um die Größe der Säureabgabe der Zementprüfkörper darzustellen, bestimmten wir die zur Neutralisation der freien Säure verbrauchte Menge Natronlauge in ccm.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen: Auch diese Versuche wurden doppelt ausgeführt, um Mittelwerte angeben zu können. Die Tabellen 8—11 geben die Resultate für die Säureabgabe der untersuchten Fabrikate bei den vier verschiedenen Mischungsverhältnissen wieder.

Tabelle 8.

Mischungsverhältnis I.	Säureabgabe in ccm $^1/_{10}$ normal NaOH.:		
A. Phosphatzemente:	1. Wert:	2. Wert:	Mittelwert:
Degussa (normal härtend)	0,035	0,03	0,0325
Degussa (schnell härtend)	0,02	0,02	0,02
Jacobsen (normal härtend)	0,79	0,80	0,795
Jacobsen (schnell härtend)	0,35	0,39	0,37
Fixodont	0,025	0,03	0,0275
Harvard Cement	0,105	0,115	0,11
Speier Cement	0,02	0,015	0,0175
B. Steinzemente:			
Solila	0,17	0,165	0,1675
Drala	0,09	0,1	0,095

Tabelle 9.

Mischungsverhältnis II.	Säureabgabe in ccm $^1/_{10}$ normal NaOH.:		
A. Phosphatzemente:	1. Wert:	2. Wert:	Mittelwert:
Degussa (normal härtend)	0,025	0,025	0,025
Degussa (schnell härtend)	0,015	0,015	0,015
Jacobsen (normal härtend)	0,31	0,33	0,32
Jacobsen (schnell härtend)	0,15	0,17	0,16
Fixodont	0,015	0,015	0,015
Harvard Cement	0,06	0,06	0,06
Speier Cement	0,01	0,01	0,01
B. Steinzemente:			
Solila	0,12	0,12	0,12
Drala	0,05	0,07	0,06

Tabelle 10.

Mischungsverhältnis III.	Säureabgabe in ccm $^1/_{10}$ normal NaOH.:		
A. Phosphatzemente:	1. Wert:	2. Wert:	Mittelwert:
Degussa (normal härtend)	0,015	0,01	0,0125
Degussa (schnell härtend)	0,01	0,01	0,01
Jacobsen (normal härtend)	0,17	0,18	0,175
Jacobsen (schnell härtend)	0,11	0,115	0,1125
Fixodont	0,015	0,015	0,015
Harvard Cement	0,015	0,01	0,0125
Speier Cement	0,01	0,01	0,01
B. Steinzemente:			
Solila	0,1	0,11	0,105
Drala	0,03	0,04	0,035

Tabelle 11.

Mischungsverhältnis IV.	Säureabgabe in ccm $^1/_{10}$ normal NaOH.:		
A. Phosphatzemente:	1. Wert:	2. Wert:	Mittelwert:
Degussa (normal härtend)	0,01	0,01	0,01
Degussa (schnell härtend)	0,01	0,01	0,01
Jacobsen (normal härtend)	0,07	0,08	0,075
Jacobsen (schnell härtend)	0,065	0,07	0,0675
Fixodont	0,01	0,005	0,0075
Harvard Cement	0,01	0,01	0,01
Speier Cement	0,005	0,005	0,005
B. Steinzemente:			
Solila	0,06	0,065	0,0625
Drala	0,03	0,03	0,03

Die Tabellen 8—11 zeigen deutlich, daß das Mischungsverhältnis bei den Phosphat- und Steinzementen auf die Säureabgabe nennenswerten Einfluß hat. Die Säureabgabe wird bei beiden Zementarten mit zunehmender Säuremenge im Verhältnis zum Zementpulver größer. Wie aus den Tabellen 8—11 zu ersehen ist, fanden wir im niedrigsten Falle eine Verdoppelung der Säureabgabe zwischen Mischungsverhältnis IV, das die geringste Säuremenge enthält, und dem Mischungsverhältnis I, in dem die größte Säuremenge vorhanden ist. Die größte Zunahme der Säureabgabe zwischen Mischungsverhältnis IV und I beträgt das 9,6-fache der Säureabgabe vom Mischungsverhältnis IV. — Tabelle 12 zeigt die maximalen Unterschiede in der Säureabgabe der geprüften Zemente.

Tabelle 12.

Zementsorte:	Säureabgabe in ccm $^1/_{10}$ normal NaOH bei Mischungsverhältnis: I.	IV.	Differenz:
A. Phosphatzemente:			
Degussa (normal härtend)	0,0325	0,01	0,0225
Degussa (schnell härtend)	0,02	0,01	0,01
Jacobsen (normal härtend)	0,795	0,075	0,72
Jacobsen (schnell härtend)	0,37	0,0675	0,3025
Fixodont	0,0275	0,0075	0,02
Harvard Cement	0,11	0,01	0,1
Speier Cement	0,0175	0,005	0,0125
B. Steinzemente:			
Solila	0,1675	0,0625	0,105
Drala	0,095	0,03	0,065

Die folgende Abbildung 2 veranschaulicht in Kurvenform den Einfluß des Mischungsverhältnisses auf die Säureabgabe bei dem Phosphatzement Degussa (normal härtend) und dem Steinzement Drala. Beide Kurven fallen in Form einer konkurrierenden Reihe von Mischungsverhältnis I nach IV, d. h. je weniger Flüssigkeit gebraucht wird, desto geringer ist die Säureabgabe.

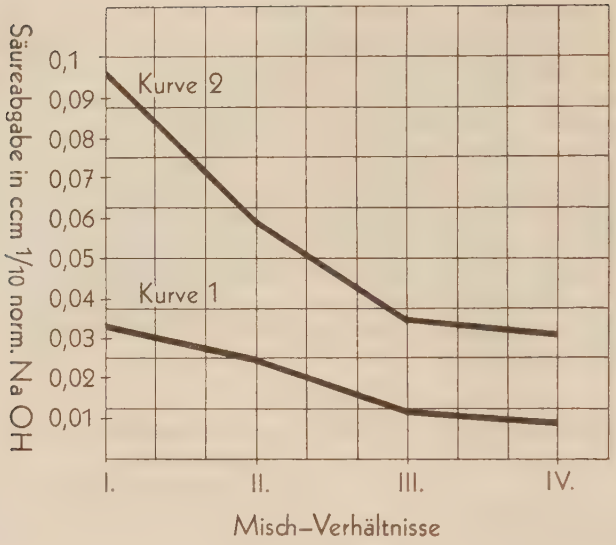

Abbildung 2.

Beeinflussung der Säureabgabe durch das Mischungsverhältnis bei Phosphatzement Degussa (normal härtend) Kurve 1, und Steinzement Drala, Kurve 2.

Die vorliegenden und an den verschiedenen Fabrikaten durchgeführten Untersuchungen zeigen deutlich, daß das Mischungsverhältnis bei Phosphat- und Steinzementen auf die Erhärtungszeit und Säureabgabe einen beträchtlichen Einfluß hat. Demnach ist dem Mischungsverhältnis Beachtung zu schenken.

Aus den einzelnen Untersuchungsergebnissen lassen sich die günstigsten Mischungsverhältnisse bezüglich Erhärtungszeit und Säureabgabe herausfinden. Obwohl bei allen Fabrikaten, die untersucht worden sind, das Mischungsverhältnis IV die kürzeste Erhärtungszeit und geringste Säureabgabe aufweist und die an Zement substanzreichste Mischung liefert, kann es doch nicht als das günstigste Mischungsverhältnis zum Zweck der praktischen Verarbeitung gewertet werden. Es läuft bei ihm der Erhärtungsprozeß zu schnell ab, was nicht von praktischem Interesse ist. Denn es muß nach der vollzogenen Vermischung von Zementpulver und Flüssigkeit genügend Zeit für das Füllen einer Kavität vorhanden sein, wobei zu berücksichtigen ist, daß der Ab-

bindungsprozeß nicht erheblich gestört wird. Sodann ist noch zu beachten, daß die Erhärtungszeit sich bei Mundtemperatur verkürzt. Hinzu kommt noch, daß bei den meisten der untersuchten Zemente das Mischungsverhältnis IV schlecht zu verarbeiten ist, da es zu wenig Säure enthält.

Für den Verbraucher ist wichtig, das den verschiedenen mechanischen und chemischen Einflüssen gegenüber günstigste Mischungsverhältnis zu kennen. Die diesbezüglichen Prüfungen müssen z. B. die Druck-, Stoß-, Biegefestigkeit, Dichte, Formbeständigkeit, Wasseraufnahme und den Substanzverlust bei verschiedenen Mischungsverhältnissen feststellen. Um das den verschiedenen mechanischen und chemischen Einflüssen gegenüber günstigste Mischungsverhältnis herauszufinden, ohne auf die Angaben der Hersteller angewiesen zu sein, müssen weitere Untersuchungen angestellt werden. Wenn sich schließlich auch kein allen in Frage kommenden Einflüssen gegenüber günstigstes Mischungsverhältnis für die praktische Verwendung finden läßt, so wird doch immerhin ein relativ günstigstes Mischungsverhältnis sich herstellen lassen.

Die zu der Angabe dieses günstigsten Mischungsverhältnisses erforderlichen Untersuchungen werden weiteren Arbeiten überlassen bleiben müssen.

Literaturverzeichnis.

1. Dieck: Ueber methodische Prüfung der Silikatzemente. Deutsche Monatsschrift f. Zahnheilkunde 1922, S. 225—241 und 289—305.

2. Golder: Die Grundlagen der methodischen Prüfung von Zink- und Aluminiumphosphatzementen. Dissertation, Tübingen 1931.

3. Kulka: Aschers künstlicher Zahnschmelz. Oesterr.-Ungar. Vierteljahresschrift für Zahnheilkunde 1905, S. 403—411.

Kulka: Ueber die wichtigsten mechanischen und einige chemische Eigenschaften der Silikat- und Zinkphosphatzemente. Oesterr.Ungar. Vierteljahresschrift für Zahnheilkunde 1907, S. 568—602.

Kulka: Ueber die Möglichkeit chemischer bezw. pathologischer Wirkungen von Zementfüllungen. Oesterr.-Ungar. Vierteljahresschrift für Zahnheilkunde 1911, S. 43—60.

4. Morgenstern: Untersuchungen der Silikat- und Zinkphosphatzemente unter besonderer Berücksichtigung ihrer physikalischen Eigenschaften. Oesterr.-Ungar. Vierteljahresschrift für Zahnheilkunde 1905, S. 514—536.

5. Proell: Experimentelle Untersuchungen über die Ursache des Zahnpulpatodes unter Silikatzementen nebst theoretisch-praktischen Studien über Zemente und andere Füllmaterialien. Deutsche Monatsschrift für Zahnheilkunde 1913, S. 81—122.

6. Richter: Weitere Erfahrungen und Versuche mit Silikatzementen. Deutsche Monatsschrift für Zahnheilkunde 1910, S. 420—437.

7. Schmid: Untersuchungen über den Einfluß der Dosierung auf das Silikatzement. Zeitschrift für zahnärztliche Materialkunde und Metallurgie 1929, S. 119—141.

8. Wannenmacher: Silikatzemente. Fortschritte der Zahnheilkunde 1927, S. 919—944.

9. Wustrow: Ueber den Schutz der Pulpen unter Silikatzementfüllungen. Zahnärztliche Rundschau 1921, Nr. 28.

Lebenslauf.

Hans Schwarze, geb. am 20. November 1903 in Essen-Borbeck, machte im Frühjahr 1925 am Realgymnasium in Essen-Altenessen das Maturum. Nach einjähriger Tätigkeit in kaufmännischem Betriebe studierte er in Köln vom SS. 1926 bis SS. 1928 Staatswissenschaften, wandte sich dann im WS. 1928 dem Studium der Zahnheilkunde zu. Seine Studienzeit in der Zahnmedizin verbrachte er an der Universität in Münster, wo er im Frühjahr 1930 die zahnärztliche Vorprüfung und im Frühjahr 1932 die Staatsprüfung ablegte.